

# Approche visco hyperélastique basée sur une théorie de réseau; Application au PMMA<sup>1</sup>

N. BILLON

Mine-ParisTECH, Centre de Mise en Forme (CEMEF), UMR 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis  
(France)

## Résumé

*Une extension d'une théorie de réseau modélise le comportement visco hyperélastique des polymères au dessus de  $T_g$ . Les effets anélastiques découlent de l'évolution de paramètres représentant le dé enchevêtrement ou le durcissement du matériau. Il s'agit d'une approche mésoscopique conservant un sens physique sans pour autant être une approche micromécanique. Écrit dans un cadre thermodynamique rigoureux cette approche est couplée à une utilisation des principes d'équivalences temps température qui autorise la modélisation des effets combinés de la température et de la vitesse de chargement tout en réduisant le nombre de paramètres. Une application complète est décrite dans le cas d'un PMMA.*

## Abstract :

*A Visco hyperelastic model is proposed. The polymer is described as an equivalent network in which microstructural changes induce changes in the values of representative parameters. Inelastic phenomena result then from the evolution of internal variables that is assumed to be related to the alteration of microstructure. Inelastic strain-rate is deduced from energy balance between elastic and dissipative phenomenon. Resulting visco hyper elastic model is consistent with continuum thermodynamics. As an example, Edward-Vilgis' model is used as the core and extended to a general time dependent constitutive model accounting for disentanglement and/or crystallisation. An accounting for temperature and strain-rate effects by an "a priori" uses of time temperature superposition principle is also proposed and validated in the case of PMMA.*

**Mots clefs :** Modèle de comportement ; Anélasticité ; Visco élasticité; Grandes déformations; Polymères; PMMA

## 1 Introduction

La non linéarité du comportement des polymères, la combinaison d'effets viscoélastiques et/ou viscoplastiques, ou encore, la coexistence de processus d'endommagement et de durcissement structural ainsi que, la sensibilité à la température, régie par des relaxations discrètes, rendent la modélisation mécanique dans les polymères non triviale et interdisent, à ce jour, de proposer un modèle de comportement générique unique.

De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature. Le plus souvent ils décomposent, a priori, les déformations globales en des composantes élémentaires réversibles ou irréversibles, dépendantes du temps ou non. La combinaison se fait sous hypothèse d'additivité soit des déformations soit des contraintes. Le formalisme mathématique associé est, quant à lui, construit soit à partir de modèles analogiques 1D généralisés soit dans un cadre thermodynamique où les contraintes sont régies par des potentiels [1, 2]. En terme d'efficacité, ces deux routes sont équivalentes lorsqu'elles sont menées rigoureusement.

Dans les deux cas les formalismes impliquent des grandeurs, associés à chacune des composantes (modules, viscosité, seuils, écoulement plastiques etc.), qui peuvent dépendre beaucoup de la température. Il en résulte souvent un très grand nombre de paramètres qui n'ont pas toujours un plein sens physique et qui nécessitent parfois la mise en place de stratégie d'identification lourde.

La présente étude [3] vise à mettre en place une voie de modélisation qui introduirait les effets irréversibles et les effets du temps autrement que par cette partition a priori. En parallèle, dans l'objectif de réduire le

nombre de paramètres du modèle, nous proposons d'utiliser le principe d'équivalence « temps – température » pour exprimer, de manière combinée, les dépendances en vitesse de déformation et les dépendances en température.

Le premier objectif est atteint de manière rigoureuse dans un cadre thermodynamique. Le deuxième s'appuie sur une validation expérimentale et une modélisation phénoménologique.

Le présent article résume les hypothèses de base du modèle ainsi qu'une validation de sa limite 1D sur la base d'essais de traction réalisés sur un PMMA.

## 2 Fondement théorique

### 2.1 Comportement dépendant du temps

On admettra que le cœur du comportement de tout polymère est assimilable à celui d'un réseau *virtuel* de chaînes non Gaussiennes enchevêtrées. Les contraintes sont donc régies par un potentiel,  $W$ , qui dépend de la déformation élastique (i.e. des extensions principales,  $\lambda_1^e, \lambda_2^e, \lambda_3^e$  ou des invariants,  $I_1^e, I_2^e, I_3^e$  élastiques), de la température,  $T$ , et de variables d'états (ou de paramètres) dépendant de la microstructure,  $m_{i=1..n}$ . Si nous limitons, dans une première approche, notre analyse aux matériaux incompressibles et initialement isotropes nous pouvons donc écrire que la contrainte  $\sigma_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), obéit à l'équation (1).

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_i = \lambda_i^e \frac{\partial W(T, \lambda_1^e, \lambda_2^e, \lambda_3^e, m_1, m_2, \dots, m_n)}{\partial \lambda_i^e} - P \\ \lambda_1^e \lambda_2^e \lambda_3^e = 1 \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_i = \lambda_i^e \frac{\partial W(T, I_1^e, I_2^e, m_1, m_2, \dots, m_n)}{\partial \lambda_i^e} - P \\ I_3^e = 1 \end{array} \right. \quad (1)$$

où  $P$  est une pression arbitraire qui résulte de l'incompressibilité du comportement et qui est ajustée avec les conditions aux limites.

Pour compléter cette description, et pour reproduire les effets viscoélastiques ou viscoplastiques, on admettra que les paramètres ou variables dépendants de l'état microstructural du matériau sont susceptibles d'évoluer dans le temps pendant la déformation du fait des évolutions microstructurales (dé enchevêtrement, plasticité cristalline, cristallisation etc.).

Si  $\partial m_j / \partial t$  sont les cinétiques d'évolution de ces paramètres ou variables, les perturbations de l'énergie du système induites doivent être compensées à tout instant pour le respect des principes thermodynamiques. Les processus de compensation résultent, au moins partiellement, en une relaxation des déformations élastiques,  $\partial \lambda_i^e / \partial t$ , qui est la source de l'anélasticité globale,  $\partial \lambda_i^a / \partial t$ . L'équation (2) résume ces hypothèses si nous appelons  $\lambda_{i=1..3}$  les extensions principales globales:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=1}^n \frac{\partial W}{\partial m_j} \frac{\partial m_j}{\partial t} = -\frac{1}{\beta'} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_i^e} \frac{\partial \lambda_i^e}{\partial t} \quad (\text{avec } \beta' \geq 1) \\ \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = \lambda_i^e \frac{\partial \lambda_i^a}{\partial t} + \lambda_i^a \frac{\partial \lambda_i^e}{\partial t} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \lambda_i^e}{\partial t} = -\lambda_i^e \frac{\partial \ln \lambda_i^a}{\partial t} \end{array} \right. \quad (2)$$

L'énergie additionnelle, source du paramètre  $\beta'$ , peut être, quant à elle, dissipée en chaleur ou stockée sous forme de microstructure.

Nous supposons ici implicitement que les extensions principales élastiques, anélastiques et globales sont colinéaires. Cette hypothèse de confort pourra être levée si nécessaire mais demandera, bien sûr, une modélisation complémentaire.

En l'état, il suffit, maintenant, de donner une forme mathématique aux termes  $\partial m_j / \partial t$  pour compléter le modèle. Pour cela il faut donner une forme à  $W$  et un sens physique à ses paramètres.

### 2.2 Choix du potentiel de déformation

Nous choisissons (Eq. (3)) le modèle d'Edwards et Vilgis [4] qui représente les polymères comme un réseau de chaînes non Gaussiennes comportant une densité de points de réticulation,  $N_c$ , auxquels s'ajoutent une

densité d'enchevêtrements,  $N_s$ . La liberté conformationnelle apportée par les enchevêtrements est représentée par le concept d'anneaux glissants, introduit par Ball [5]. Dans l'expression finale du potentiel apparaît, de ce fait, un paramètre  $\eta$  (i.e. longueur de glissement) qui est tel qu'une valeur nulle correspond à un point de réticulation permanent. Une valeur positive correspond, quant à elle, à un enchevêtrement d'autant plus 'libre' que  $\eta$  est élevé. Les chaînes sont supposées avoir une extensibilité limitée, ce qui se réduit à un paramètre  $\alpha$  positif inférieur à 1/3. Il en découle que (Eq. (3)) :

$$W = \frac{N_s}{2} \left( \frac{A_{\alpha\eta}}{X_{\alpha\lambda} Y_{\eta\lambda}} Z_{\eta\lambda} + \ln(Y_{\eta\lambda}) + \ln(X_{\alpha\lambda}) \right) + \frac{N_c}{2} \left( \frac{(1-\alpha^2)}{X_{\alpha\lambda}} I_1^e + \ln(X_{\alpha\lambda}) \right) \quad (3)$$

$$Y_{\eta\lambda} = 1 + \eta I_1^e + \eta^2 I_2^e + \eta^3; X_{\alpha\lambda} = 1 - \alpha^2 I_1^e; Z_{\eta\lambda} = I_1^e + 2\eta I_2^e + 3\eta^2; A_{\alpha\eta} = (1+\eta)(1-\alpha^2)$$

où  $N_s$  et  $N_c$  sont, respectivement,  $N_s kT$  et  $N_c kT$  ( $k$  étant la constante de Boltzmann).

Ce potentiel a déjà démontré son aptitude à reproduire partiellement le comportement des polymères quand il est associé à des éléments visqueux ou plastiques dans plusieurs modèles construits « classiquement » (cf. plus haut) [7-11].

### 2.3 Cinétique d'évolution des paramètres

Dans notre cas, les effets de temps sont introduits par une évolution des paramètres du modèle, c'est-à-dire de  $N_c$ ,  $N_s$ ,  $\eta$  et/ou  $\alpha$ .

Pour illustrer l'idée, on peut imaginer qu'un processus de dé-enchevêtrement conduirait à une augmentation de  $\eta$ . Une cristallisation induite par la déformation pourrait conduire à une augmentation de  $\alpha$  ou/et une augmentation de  $N_c$  au détriment de  $N_s$ .

Si on se limite, pour la lisibilité, à une formulation 1D (Eq. (2)), la vitesse de déformation anélastique devient au terme de ce modèle (Eq. (4)) :

$$\frac{\partial \varepsilon^a}{\partial t} = \frac{\beta'}{\sigma} \left( \frac{\partial W}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial N_c} \frac{\partial N_c}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial N_s} \frac{\partial N_s}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial \alpha^2} \frac{\partial \alpha^2}{\partial t} \right) \quad (\text{avec } \beta' \geq 1) \quad (3)$$

Le dernier point à traiter est de postuler une forme mathématique pour les cinétiques d'évolution :  $\partial \eta / \partial t$ ,  $\partial N_c / \partial t$ ,  $\partial N_s / \partial t$  et  $\partial \alpha^2 / \partial t$ .

En première approximation des formes phénoménologiques, bâties à partir des observations expérimentales, peuvent être proposées. Nous pouvons faire l'hypothèse, a priori, que ces cinétiques dépendront de l'énergie élastique stockée dans le matériau (Eq. (4)) :

$$f_s = \left( \frac{A_{\alpha\eta}}{X_{\alpha\lambda} Y_{\eta\lambda}} Z_{\eta\lambda} + \ln(Y_{\eta\lambda}) + \ln(X_{\alpha\lambda}) \right) - 3 \left[ \frac{(1-\alpha^2)}{(1-3\alpha^2)} + \ln(1+\eta) \right] + \ln(1-3\alpha^2) \quad (4)$$

Plus précisément, on peut supposer que plus cette énergie sera grande dans les enchevêtrements plus le processus de dé-enchevêtrement sera rapide. Les potentialités de cette démarche sont décrites par ailleurs [3]. Nous ne reproduirons ici qu'un exemple simple où l'on admet qu'un seul processus de dissipation (seul  $\partial \eta / \partial t \neq 0$ ) existe, contrôlé par la forme la plus élémentaire de cinétique imaginable (Eq. (5)) :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \xi f_s \quad (5)$$

Ainsi, cette démarche autorise de reproduire des effets viscoélastiques (boucles d'hystérésis et effets partiels de vitesse) sans décomposition, a priori, des déformations et au prix de seulement de 4 paramètres au plus. Ce nombre se réduit à 3 dans un réseau de chaînes Gaussiennes ( $\alpha=0$ ) (Fig. 1).

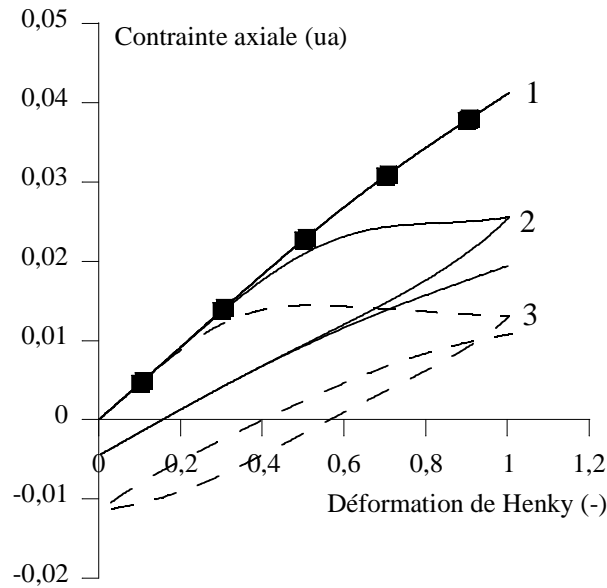


FIG. 1 – Courbes de traction (charge – décharge – recharge) calculées à vitesse de déformation constante. Comparaison entre : Le modèle d'Edwards Vilgis initial (1) et le modèle proposé pour un paramètre  $\xi = 0,01$  (Eq.(5)) et une vitesse de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  (2) ou une vitesse de  $0,001 \text{ s}^{-1}$  (3).

$$N_c^* = 0,1 N_s^*; \eta_{\text{initial}} = 0,2343[11]; \alpha = 0; \beta' = 1.$$

## 2.4 Effets de température et de vitesse

La prise en compte d'une cinétique d'évolution microstructurale suffit donc à introduire une certaine sensibilité à la vitesse de déformation. Cette méthode ne s'avère pourtant pas toujours suffisante pour reproduire toutes les sensibilités observées. Il faut donc admettre que tout ou partie de paramètres dépend de la température et de la vitesse de sollicitation.

Partant d'observations expérimentales qui tendent à démontrer que le comportement des polymères peut parfois être paramétré, non pas en terme de couple -vitesse de sollicitation / température- mais en terme de vitesse de déformation à une température de référence, une écriture simplifiée peut être proposée. Cette équivalence est illustrée ici dans le cas d'un PMMA mais des conclusions équivalentes ont pu être dressées pour de PAs, des PETs, des PUs et un PS.

Dans ce cas (où il est possible de mettre en évidence une équivalence) nous suggérons d'exprimer les paramètres du modèle en fonction de la vitesse équivalente à une température de référence pour réunir la double sensibilité à la température et à la vitesse en une seule (Eq. (6)). Les facteurs de décalage,  $a_{T/T_0}$ , sont d'abord estimés de manière classique sur la base d'essais DMA. Puis, les essais mécaniques, réalisés à la température  $T$  et la vitesse  $\dot{\epsilon}$ , sont dépouillés en fonction de la vitesse équivalente :  $\dot{\epsilon} a_{T/T_0}$ .

## 3 Validation expérimentale

La démarche complète est ici illustrée à l'aide d'un PMMA ALTUGLAS V825 T commercialisé par la société ARKEMA et de masses molaires  $M_n$  de 40 434 g/mol et  $M_w$  de 93 000 g/mol.

Des essais DMA autorisent la construction d'une courbe maîtresse dans la zone de visco élasticité linéaire. A 130 °C les facteurs de décalage obéissent à une loi de WLF (Eq. (6)) :

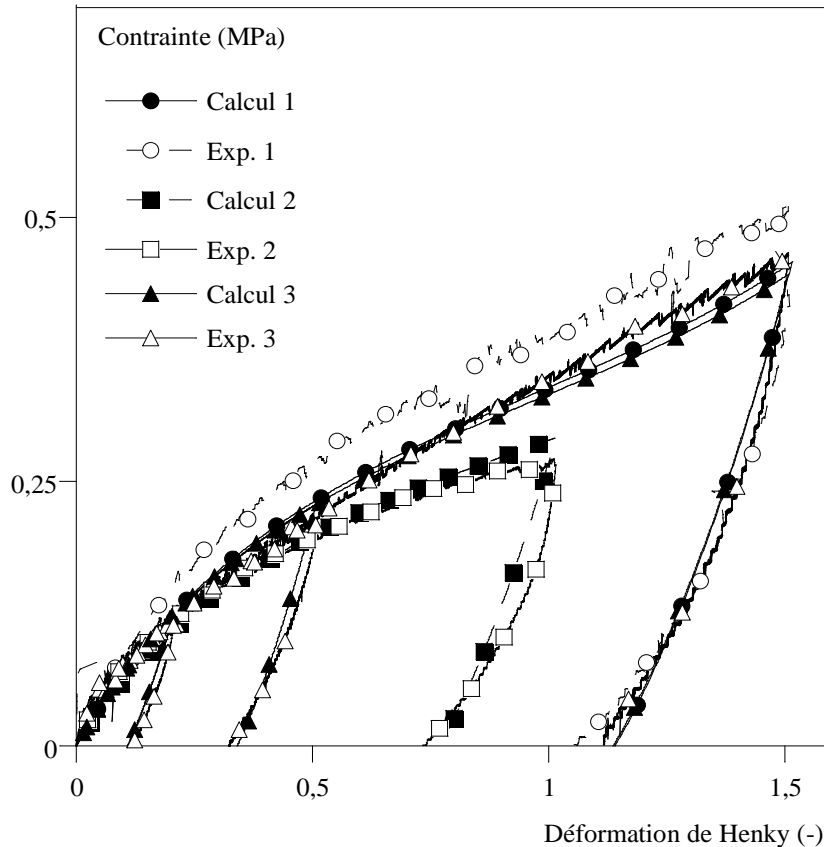
$$\lg_{10}(a_{T/T_0}) = \frac{-7.1}{51.8 + T(K) - 403} (T(K) - 403) \quad (6)$$

La figure 2 illustre que les résultats expérimentaux à plus grandes déformations, i.e. hors de la zone linéaire, obéissent encore à cette équivalence, c'est-à-dire que la vitesse équivalente à 130 °C peut suffire à paramétrer les conditions expérimentales multiples.

De ces observations nous pouvons écrire, de manière phénoménologique, que les paramètres de notre modèles obéissent à une loi donnée par l'Eq. (7) :

$$\begin{Bmatrix} \tilde{N}_s \\ \tilde{N}_c \\ \tilde{\xi} \\ \tilde{\beta}' \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \tilde{N}_{s0} \\ \tilde{N}_{c0} \\ \tilde{\xi}_0 \\ 1 \end{Bmatrix} + 2 \begin{Bmatrix} \tilde{N}_{s1} \\ \tilde{N}_{c1} \\ \tilde{\xi}_1 \\ \tilde{\beta}'_1 \end{Bmatrix} \frac{1}{1 + \left( \tau_1 a_{T/T_0} \dot{\epsilon} \right)^{-2m_1}} + 2 \begin{Bmatrix} \tilde{N}_{s2} \\ \tilde{N}_{c2} \\ \tilde{\xi}_2 \\ \tilde{\beta}'_2 \end{Bmatrix} \frac{1}{1 + \left( \tau_2 a_{T/T_0} \dot{\epsilon} \right)^{-2m_2}} \quad (7)$$

Il est ainsi possible de reproduire des essais de traction non monotones réalisés entre 120 et 150°C et de  $10^{-4}$  à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Il est aussi possible de modéliser, avec les mêmes coefficients, des essais de traction interrompus par des relaxations (Figure 3).



N°	Température (°C)	Vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )	Vitesse équivalente à 130 °C ( $\text{s}^{-1}$ )
1	150	0.01	0,000018
2	140	0.001	0,000071
3	130	0.0001	0,0001

FIG. 2 – Courbes de traction (charge – décharge) expérimentales et calculées à vitesse de déformation constantes pour un PMMA. Comparaison entre différentes conditions expérimentales qui conduisent à des vitesses équivalentes à la température de 130°C proches.

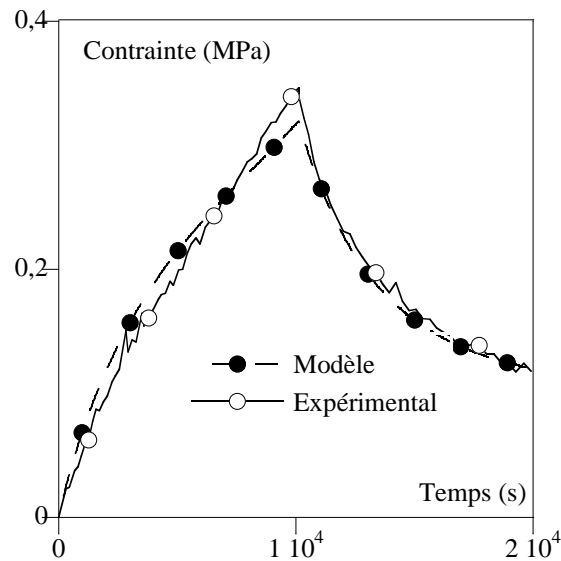


FIG. 3 – Illustration de l'efficacité du modèle pour une relaxation à 130 °C à l'issue d'une traction à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

## 4 Conclusion

Dans cette étude un nouveau modèle de comportement est proposé qui autorise de rendre compte de la visco élasticité et de la viscoplasticité des polymères sur une large gamme de températures et de vitesses jusqu'à de grandes déformations.

Ce modèle est construit de manière rigoureuse dans un formalisme thermodynamique 3D. Il est écrit en grandes transformations. Son originalité réside en ce que, à la différence des approches classiques, il est bâti à partir de concept de dynamique de chaîne, réalisant un mariage entre la mécanique et la physico chimie des polymères.

Il autorise la prise en compte des couplages thermomécaniques forts et a prouvé son efficacité lors de chargements non monotones, cyclés ou interrompus par des relaxations, au prix d'un faible nombre de paramètres tous identifiables. Il a été validé dans le cas d'un PMMA, d'un PS, d'un PET et celui d'un PA 6-6.

Des travaux futurs vont s'attacher à introduire explicitement une description des microstructures cristallines et à étendre l'écriture aux cas de sollicitations de type fatigue.

## References

- [1] Chaboche J-L., Int. J. Solids Structures, 34, 2239-2254, 1997.
- [2] Germain P., Nguyen Q., Suquet P.; J. of Appl. Mech., 50, 1010-1020, 1983.
- [3] Billon N., J. Appl. Polym. Sci., à paraître, 2011.
- [4] Edwards S. F., Vilgis T., Polymer, 27, 483-492, 1986.
- [5] Ball R., Doi M., Edwards S.F., Warner M., Polymer, 22, 1010-1018, 1981.
- [6] Sweeney J., Ward I.M., J. Rheol., 39, 861, 1995 & J. Mech. Phys. Solids, 44, 1033, 1996.
- [7] Sweeney J., Naz S.P., Coates D., J. Appl. Polym. Sci., 111, 1190, 2009.
- [8] Sweeney J., Spares R., Woodhead M., Polym. Eng. Sci, 49, 1902, 2009.
- [9] Buckley, C.P.; Jones, D. Polymer, 36, 3301, 1995 & Polymer, 37, 2403, 1996.
- [10] Dooling P.J., Buckley C.P., Rostami S., Zahlan N., Polymer, 43, 2451, 2002.
- [11] Gorlier E, Agassant J-F., Haudin J-M., Billon N., Plastics, Rubber and Composites, 30, 48, 2001.

<sup>1</sup> Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet STREP Apt-Pack (STREP 505204-1 financé par la commission Européenne.